



**RECEIVED**  
JAN 07 2003  
**TC 1700**

Patent  
Attorney's Docket No. 019519-280

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of )  
Nobuyuki KITA ) Group Art Unit: 1752  
Application No.: 09/739,006 ) Examiner: B. Gilliam  
Filed: December 19, 2000 ) Confirmation No.: 2793  
For: HEAT-SENSITIVE LITHOGRAPHIC )  
PRINTING PLATE PRECURSOR )

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japan - Patent Application No. 11-364312

Filed: December 22, 1999

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: January 6, 2003

By: Robert G. Mukai  
Robert G. Mukai  
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

RECEIVED

JAN 07 2003

TC 1700

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月22日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第364312号

出 願 人

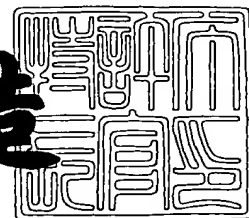
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3029554

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33961

【提出日】 平成11年12月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/11  
B41C 1/055  
G03F 7/16

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 喜多 信行

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱性平版印刷用原板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、1) 親油性の有機高分子を含有するインキ受容層、および 2) 加熱部が印刷時湿し水またはインキによって容易に除去される親水層をこの順に有する感熱性平版印刷用原板であって、親水層塗布液が、インキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤を、親水層塗布液中の全溶剤の 1～40 重量%含有することを特徴とする感熱性平版印刷用原板。

【請求項 2】 親水層が、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドおよび親水性樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷用原板。

【請求項 3】 親水性樹脂が親水層固形分の 0.1～30 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷用原板。

【請求項 4】 親水性樹脂がヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートの単独重合体又は共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷用原板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、現像不要で、耐刷性と汚れにくさに優れた感熱性平版印刷用原板に関する。より詳しくは、デジタル信号に基づいた赤外線レーザービーム走査露光による画像記録が可能であり、画像記録したものは従来のような現像工程を経ることなしに、そのまま印刷機に装着し印刷することが可能な平版印刷用原板に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱により画像形成し、そのまま処理をしないで印刷機に掛けられる平版印刷用

原板については、種々の方法が提案されている。有望な方法の一つは、半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーで露光し、露光部分を光熱変換剤で発熱させ、分解蒸発を起こさせるアブレーションを利用した方法である。

すなわち、親油性インキ受容層を有する基板上に親水層を設け、親水層をアブレーション除去する方法である。

【0003】

WO94/18005号公報には、親油性レーザー光吸収層の上に架橋した親水層を設け、この親水層をアブレーションする印刷版が開示されている。この親水層は、ポリビニルアルコールをテトラエトキシ珪素の加水分解物で架橋し、二酸化チタン粒子を含有させたものからなり、親水層の強度向上を図ったものである。この技術により耐刷力は向上するが、炭化水素基を有し必ずしも高親水性ではないポリビニルアルコールが親水層の48重量%も占めるため汚れにくさについてはまだ不十分で、さらなる改良が必要である。

【0004】

WO98/40212号公報、WO99/19143号公報およびWO99/19144号公報には、インキ受容層を塗布した基板上に、シリカなどのコロイドをアミノプロピルトリエトキシシランなどの架橋剤で架橋したものを主成分とする親水層を設け、現像なしで印刷機に掛けることが可能な平版印刷用原板が開示されている。この親水層は、炭化水素基を極力少なくして印刷汚れに対する耐性を高め、架橋剤でコロイドを架橋することにより耐刷力を向上させているが、それでも耐刷力は数千枚と不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記の公報の如きアブレーションを利用したデジタルダイレクト無処理刷版は、版下からフィルムを介することなく直接に印刷版を作ることができ、そのまま印刷機に取り付けて直ちに印刷することが可能であるなど、印刷の合理化と廃棄物削減という大きな利点があるが、無処理という技術の難しさのため、印刷の基本である汚れにくさ、あるいは耐刷力のいずれかが損なわれがちで、未だ両者を両立させる技術は開発されていない。

【0006】

本発明の目的は、上記の問題を解決することである。すなわち、露光後、処理を行うことなく、そのまま印刷機に装着して印刷することが可能であり、優れた耐刷性と汚れにくさを両立させた感熱性平版印刷用原板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を、新たな優れた親水層塗布液処方の開発によって達成できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

【0008】

1. 支持体上に、1) 親油性の有機高分子を含有するインキ受容層、および2) 加熱部が印刷時湿し水またはインキによって容易に除去される親水層をこの順に有する感熱性平版印刷用原板であって、親水層塗布液が、インキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤を、親水層塗布液中の全溶剤の1～40重量%含有することを特徴とする感熱性平版印刷用原板。

【0009】

2. 親水層が、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドおよび親水性樹脂を含むことを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷用原板。

【0010】

3. 親水性樹脂が親水層固形分の0.1～30重量%であることを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷用原板。

【0011】

4. 親水性樹脂がヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートの単独重合体または共重合体であることを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷用原板。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0013】

本発明に使用する支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。紙、親油性のプラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス鋼板等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の金属がラミネートまたは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0014】

好ましい基板は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボートフィルム、アルミニウムまたは鋼板、もしくは親油性のプラスチックフィルムがラミネートされているアルミニウムまたは鋼板である。

【0015】

本発明に使用されるアルミニウム板は、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜利用することができる。

【0016】

アルミニウム板を使用するに先立ち、必要に応じて、粗面化、陽極酸化、ケイ酸塩処理、下塗りなどの表面処理を施すことが好ましい。表面処理により、有機高分子を含むインキ受容層と基板との接着性を向上させることができる。表面処理には、公知公用のアルミニウム板表面処理技術を用いることができる。

【0017】

本発明で用いられる上記の基板の厚みはおよそ0.05mm～0.6mm、好ましくは0.1mm～0.4mm、特に好ましくは0.15mm～0.3mmである。

【0018】

本発明の支持体上に設けられる親油性のインキ受容層には、被膜形成能のある溶媒に可溶な親油性の有機高分子が含まれる。



有用な有機高分子としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアセテート、アクリル樹脂及びその共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルハロゲン化フェノール、メタクリル樹脂及びその共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、ポリビニルフォルマール、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、セルロースエステル樹脂、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデン等を挙げることができる。

## 【 0 0 1 9 】

これらの中で、より好ましい化合物として、側鎖にヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホンアミド基やトリアルコキシシリル基を有する樹脂が基板や上層の親水層との接着性に優れ、かつ場合によって架橋剤で容易に硬化するので望ましい。その他、アクロニトリル共重合体、ポリウレタン、側鎖にスルホンアミド基を有する共重合体や側鎖にヒドロキシ基を有する共重合体をジアゾ樹脂によって光硬化させたものが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

その他フェノール、クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p*混合クレゾール）、フェノール／クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p*混合クレゾール）、フェノール変性キシレン、*tert*-ブチルフェノール、オクチルフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、カテコール、クロロフェノール（*m*-Cl、*p*-Cl）、ブロモフェノール（*m*-Br、*p*-Br）、サリチル酸、フロログルシノールなどのホルムアルデヒドとの縮合のノボラック樹脂及びレゾール樹脂、さらに上記フェノール類化合物とアセトンとの縮合樹脂などが有用である。

## 【 0 0 2 1 】

その他の好適な高分子化合物として以下（１）～（１２）に示すモノマーをその構成単位とする通常１万～２０万の分子量を持つ共重合体を挙げることができる。

（１）芳香族ヒドロキシ基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、

アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-およびp-ヒドロキシスチレン、o-、m-およびp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、(2)脂肪族ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エ

(2) ステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

(3) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アクリル酸エステル、

【0022】

(4) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの(置換)メタクリル酸エステル、

(5) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフ

エニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

【0023】

(6) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、

(7) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、

(8) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、

(9) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、

(10) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、

(11) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、

【0024】

(12) N-(o-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホニルフェ

ニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド。

【0025】

これらの有機高分子を適当な溶剤に溶解し、支持体上に塗布乾燥してインキ受容層を設けることができる。有機高分子は単独で溶媒に溶解させて用いることもできるが、架橋剤、接着助剤、着色剤、無機または有機の微粒子、塗布面状改良剤、可塑剤を必要に応じて添加することができる。

その他、このインキ受容層には、感度を高めるための光熱変換剤や露光後のプリントアウト画像を形成させるための加熱発色系あるいは消色系が添加されてもよい。

【0026】

具体的な有機高分子を架橋させる架橋剤として、ジアゾ樹脂、芳香族アジド化合物、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、テトラアルコキシ珪素の初期加水分解縮合物、グリオキザール、アルデヒド化合物やメチロール化合物を挙げることができる。

【0027】

接着助剤としては、上記のジアゾ樹脂が基板及び親水層との接着に優れるが、この他にシランカップリング剤、イソシアネート化合物、チタン系カップリング剤も有用である。

【0028】

着色剤としては、通常の染料や顔料が用いられるが、特にローダミン6G塩化物、ローダミンB塩化物、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーンシュウ酸塩、オキサジン4パークロレート、キニザリン、2-( $\alpha$ -ナフチル)-5-フェニルオキサゾール、クマリン-4が挙げられる。他の染料として具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント

化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C I 4 2 5 5 5）、メチルバイオレット（C I 4 2 5 3 5）、エチルバイオレット、メチレンブルー（C I 5 2 0 1 5）、パテントピュアブルー（住友三国化学社製）、ブリリアントブルー、メチルグリーン、エリスリシンB、ベーシックフクシン、m-クレゾールパープル、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノン、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリドなどに代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノンの染料あるいは特開昭62-293247号公報、特願平7-335145号公報に記載されている染料を挙げることができる。

上記色素は、インキ受容層中に添加される場合は受容層の全固形分に対し、通常約0.02～10重量%、より好ましくは約0.1～5重量%の割合ある。

#### 【0029】

更に塗布面状改良剤としてよく知られた化合物であるフッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤も用いることができる。具体的にはパーフルオロアルキル基やジメチルシロキサン基を有する界面活性剤が塗布面上を整えることで有用である。

#### 【0030】

本発明で用いることができる無機または有機の微粉末としては10nmから100nmまでのコロイダルシリカやコロイダルアルミニウム、更にはこれらのコロイドより大きい粒径の不活性粒子、例えば、シリカ粒子、表面疎水化したシリカ粒子、アルミナ粒子、二酸化チタン粒子、その他重金属粒子、クレーやタルク等を挙げることができる。これらの無機または有機の微粉末をインキ受容層中に添加することによって、上層の親水層との接着性を改良し、印刷における耐刷力を増加させる効果がある。インキ受容層中におけるこれらの微粉末の添加割合は、全量の80重量%以下で好ましくは40重量%以下である。

#### 【0031】

更に、本発明のインキ受容層中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチ

ル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

### 【0032】

更に、本発明のインキ受容層中には露光したとき画像部と非画像部を鮮明にするため発色系または消色系の化合物が添加されることが好ましい。例えば、ジアゾ化合物やジフェニルヨードニウム塩のような熱酸発生剤と共にロイコ染料（ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレット、クリスタルバイオレットのラクトン体等）やPH変色染料（例えば、エチルバイオレット、ピクトリアプアーブルーBOH等の染料）が用いられる。その他、EP897134号明細書に記載されているような、酸発色染料と酸性バインダーの組合わせも有効である。この場合、加熱によって染料を形成している会合状態の結合が切れ、ラクトン体が形成して有色から無色に変化する。

これらの発色系または消色系の添加割合は、受容層中の全固形分に対し10重量%以下好ましくは5重量%以下である。

### 【0033】

上記インキ受容層を塗布する溶媒としてはアルコール類（メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等）、エステル類（酢酸メチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート等）、アミド類（ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等）、ガンマーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの溶媒は単独あるいは混合状態で使用される。塗布液を調製する場合、溶媒中の上記インキ受容層構成成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好

ましくは 1 ～ 5 0 重量%である。その他、上記のような有機溶媒からの塗布ばかりでなく、水性エマルジョンからも被膜を形成させることができる。この場合の濃度は 5 重量%から 5 0 重量%が好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

本発明でのインキ受容層の塗布乾燥後の厚みは、特に限定的ではないが 0. 1  $\mu\text{m}$  以上あればよい。金属板上に設ける場合には断熱層としての役目をも有するので 0. 5  $\mu\text{m}$  以上が望ましい。インキ受容層が薄すぎると発熱した熱が金属板の方に発散し、感度が低下する。その上親水性の金属板の場合には、インキ受容層に耐摩耗性が要求されるため、耐刷力を確保できなくなる。親油性のプラスチックフィルムを基板として使用する場合には、インキ受容層は上層との接着層としての役目を果たすことができればよいので、その塗布量は金属板の時より少なくてもよく、0. 0 5  $\mu\text{m}$  以上が好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明に使用される親水層は、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択された少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドおよび親水性樹脂を含有する溶液を塗布して形成される。

本発明に用いられるコロイドの酸化物または水酸化物を構成する元素のうち特に好ましいものとして、アルミニウム、珪素、チタンおよびジルコニウムを挙げることができる。

本発明に用いられるコロイドの粒径は、シリカの場合 5 nm から 1 0 0 nm の球形のものが本発明では好適である。1 0 nm から 5 0 nm の球状粒子が 5 0 nm から 4 0 0 nm の長さに連なったパールネック状のコロイドも用いることができる。アルミニウムのコロイドのように 1 0 0 nm  $\times$  1 0 nm のような羽毛状のものも有効である。

これらのコロイドは、上記元素のハロゲン化物やアルコキシ化合物の加水分解あるいは水酸化物の縮合など種々の公知の方法で作ることができる。これらのコロイドの分散液は、日産化学工業（株）などの市販品を購入することもできる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の親水層に用いる親水性樹脂としては、例えばヒドロキシ、カルボキシ、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

具体的な親水性樹脂として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそれらのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸及びそれらの塩、ポリメタクリル酸およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、加水分解度が少なくとも 60 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

#### 【0037】

特に好ましい親水性樹脂はヒドロキシ基含有重合体で、具体的には、ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレートの単独重合体または共重合体である。

#### 【0038】

これらの親水性樹脂の添加割合は親水層全固形分の 0.1 ~ 30 重量%が好ましく、5 ~ 20 重量%が特に好ましい。この範囲より少なすぎる場合は、耐刷力が不足し、この範囲より多すぎる場合は印刷汚れが発生しやすくなる。

#### 【0039】

本発明の親水層には上記のコロイド、親水性樹脂および光熱変換剤の他に、コ



ロイドの架橋を促進する架橋剤を添加しても良い。その様なコロイドの架橋剤としてはテトラアルコキシシランの初期加水分解縮合物、トリアルコキシシリルプロピル-N, N, N-トリアルキルアンモニウムハライド又はアミノプロピルトリアルコキシシランが好ましい。その添加割合は親水層の全固形分の5重量%以下であることが好ましい。

【0040】

さらに、本発明の親水層には、印刷時の耐刷力を増加させる目的で親水性樹脂の架橋剤を添加してもよい。この様な親水性樹脂の架橋剤としては、ホルムアルデヒド、グリオキザール、ポリイソシアネート、テトラアルコキシシランの初期加水分解・縮合物、ジメチロール尿素及びヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。

【0041】

上記の各成分を含有した親水層は、各成分を溶剤に溶解あるいは分散した溶液を調製し、塗布により設けられる。親水層塗布液の主溶剤としては、水、および、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低沸点アルコールが単独あるいは混合物として用いられる。

【0042】

この主溶剤にインキ受容層の親油性高分子を溶解する溶剤を添加することが本発明の要点である。本発明に好適な有機高分子の溶解溶剤は、有機高分子の良溶剤である。この有機高分子の良溶剤は、個々の有機高分子によって異なるので特定しがたいが、一般的には、アルコール類（エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート等）、アミド類（ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等）、ガンマーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等の中から選ばれた溶剤

である。

【0043】

本発明によれば、親油性有機高分子の良溶剤を親水層塗布液に添加することによって耐刷力の向上が得られるが、これは、該有機高分子を溶解する溶剤によって、インキ受容層と親水層が界面で相互に溶け合い、あるいは、膨潤したインキ受容層に界面近傍で親水層が浸透し、両層の接着力が増大したためであると推定される。

【0044】

本発明のインキ受容層を溶解する溶剤の含有量は、好ましくは、親水層塗布液全溶剤の1～40重量%である。より好ましくは4～20重量%である。この範囲より少なすぎる場合は耐刷力の向上が得られなくなり、この範囲より多すぎる場合は、インキ受容層と親水層の界面混合が行き過ぎて、印刷汚れが発生する。

【0045】

本発明の親水層には、さらに、塗布の面状を良化させるため、良く知られたフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリオキシエチレン系界面活性剤などを添加しても良い。

【0046】

本発明の親水層の塗布厚みは0.1  $\mu\text{m}$ から3  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、0.5  $\mu\text{m}$ から2  $\mu\text{m}$ である。薄すぎると、親水層の耐久性が劣り、印刷時の耐刷力が劣る。また厚すぎると、親水層をアブレーション的にインキ受容層から剥離させるのに多大なエネルギーを要し、レーザー描画時間が長時間となり、製版の生産性が低下する。一般的な市販の半導体レーザーを用いて描画した場合に、約0.5  $\mu\text{m}$ の厚さで300～400  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを、約1.5  $\mu\text{m}$ の厚さで400～500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを要する。

【0047】

本発明の感熱性平版印刷用原板は、アブレーションによるカスの飛散抑制および親油性物質による親水層汚染の防止のため、親水層上に水溶性樹脂を主成分とするオーバーコート層を設けることができる。

【0048】

本発明に使用される水溶性オーバーコート層は印刷時容易に除去できるものであり、水溶性の高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる水溶性の高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率 65 % 以上のもの）、ポリアクリル酸およびそのアルカリ金属塩あるいはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリメタクリル酸およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリアクリルアミドおよびその共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体およびそのアルカリ金属塩あるいはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）およびその変性体、ホワイテキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

【0049】

その他、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には主に非イオン系界面活性剤を添加することができる。この様な非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル等を挙げることが出来る。

上記非イオン界面活性剤のオーバーコート層の全固形物中に占める割合は、0.05～5重量%が好ましく、より好ましくは1～3重量%である。

【0050】

本発明に用いるオーバーコート層の厚みは0.05  $\mu$ mから4.0  $\mu$ mが好ましく、更に好ましい範囲は0.1  $\mu$ mから1.0  $\mu$ mである。厚すぎると、印刷

時オーバーコート層を除去するのに時間がかかり、また多量に溶けだした水溶性樹脂が湿し水に影響を与え、印刷時ローラストリップが発生したり、インキが画像部に着肉しない等の悪影響が出てくる。また薄すぎると皮膜性が損なわれる場合がある。

【 0 0 5 1 】

本発明の親水層、インキ受容層、オーバーコート層のうち少なくとも一つの層に、赤外線に対する感度を高めるため、赤外線を吸収して発熱する機能を有する光熱変換剤を添加すること好ましい。

【 0 0 5 2 】

光熱変換剤としては、700nm以上の光を吸収する物質であればよく、種々の顔料や染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【 0 0 5 3 】

顔料の種類としては、黒色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【 0 0 5 4 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には親水性樹脂や親油性樹脂を表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエポキシ化合物、イソシアネート化合物等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応

用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。これらの顔料中、赤外線を吸収するものが、赤外線を発光するレーザでの利用に適する点で好ましい。そのような赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラックが特に好ましい。

【0055】

本発明の親水層およびオーバーコート層に好適な顔料として、水溶性あるいは親水性の樹脂と分散しやすく、かつ親水性を損わないように親水性樹脂やシリカゾルで表面がコートされたカーボンブラックを挙げることができる。

【0056】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましい。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0057】

染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。これらの染料中、赤外線を吸収するものが、赤外線を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0058】

赤外線を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号

、特開昭 5 8 - 2 2 4 7 9 3 号、特開昭 5 9 - 4 8 1 8 7 号、特開昭 5 9 - 7 3 9 9 6 号、特開昭 6 0 - 5 2 9 4 0 号、特開昭 6 0 - 6 3 7 4 4 号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭 5 8 - 1 1 2 7 9 2 号等に記載されているスクワリリウム染料、英国特許 4 3 4, 8 7 5 号記載のシアニン染料や米国特許第 4, 7 5 6, 9 9 3 号記載の染料、米国特許第 4, 9 7 3, 5 7 2 号記載のシアニン染料、特開平 1 0 - 2 6 8 5 1 2 号記載の染料を挙げることができる。

【0 0 5 9】

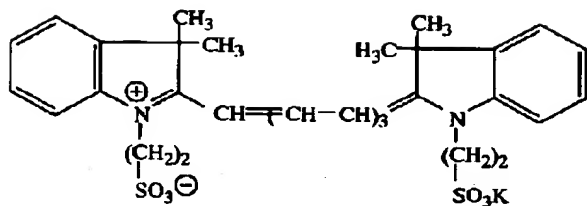
また、染料として米国特許第 5, 1 5 6, 9 3 8 号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 8 8 1, 9 2 4 号記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 5 7 - 1 4 2 6 4 5 号（米国特許第 4, 3 2 7, 1 6 9 号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 5 8 - 1 8 1 0 5 1 号、同 5 8 - 2 2 0 1 4 3 号、同 5 9 - 4 1 3 6 3 号、同 5 9 - 8 4 2 4 8 号、同 5 9 - 8 4 2 4 9 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 3 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 1 号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 5 9 - 2 1 6 1 4 6 号記載のシアニン染料、米国特許第 4, 2 8 3, 4 7 5 号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5 - 1 3 5 1 4 号、同 5 - 1 9 7 0 2 号公報に開示されているピリリウム化合物、エポリン社製 E p o l i g h t I I I - 1 7 8、E p o l i g h t I I I - 1 3 0、E p o l i g h t I I I - 1 2 5 等も好ましく用いられる。

【0 0 6 0】

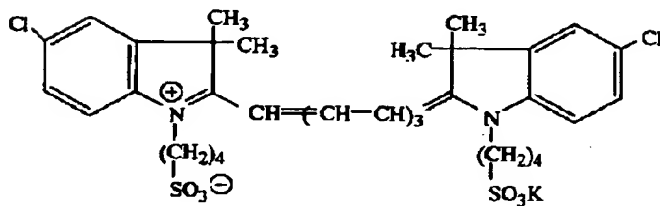
これらの中で、親水層およびオーバーコート層に添加するのに特に好ましい染料は水溶性染料で、以下に具体例を構造式で列挙する。

【化 1】

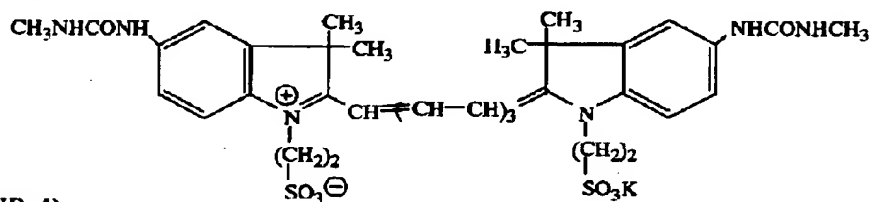
(IR-1)



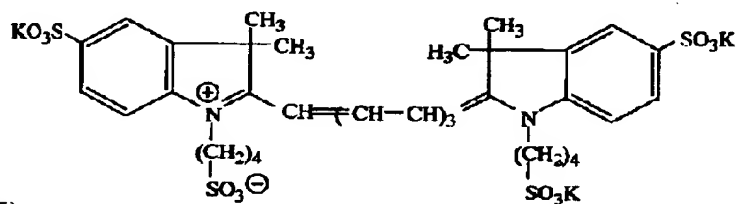
(IR-2)



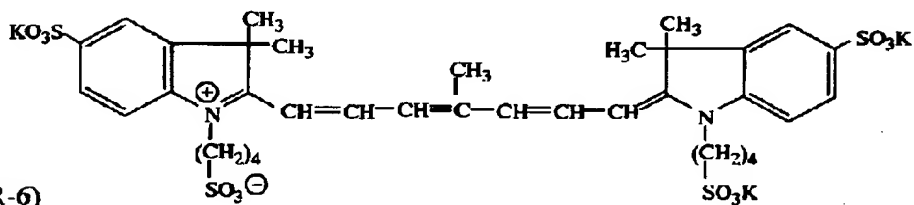
(IR-3)



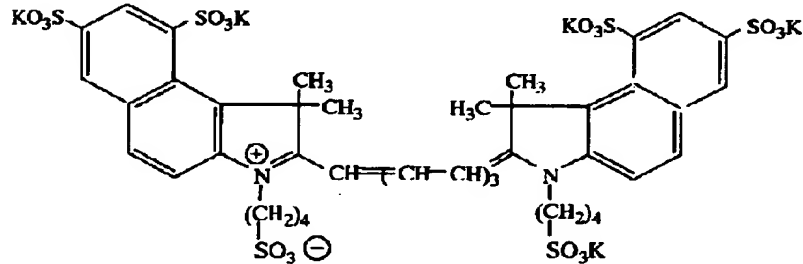
(IR-4)



(IR-5)



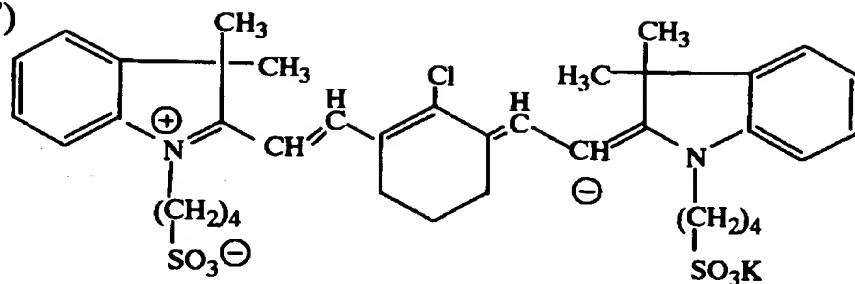
(IR-6)



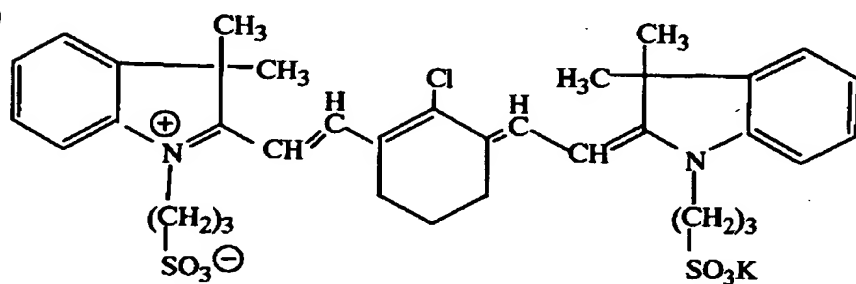
【 0 0 6 1 】

【化 2】

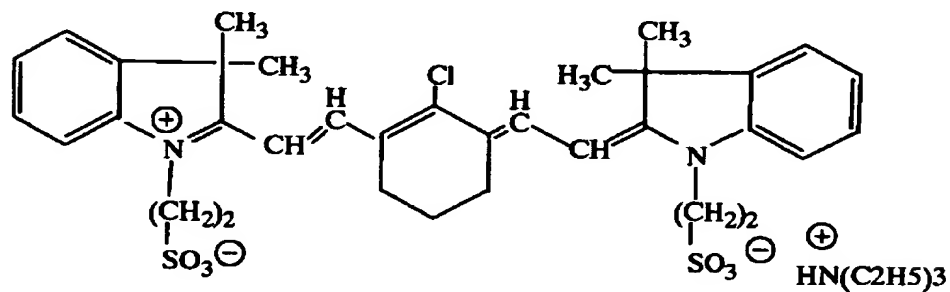
(IR-7)



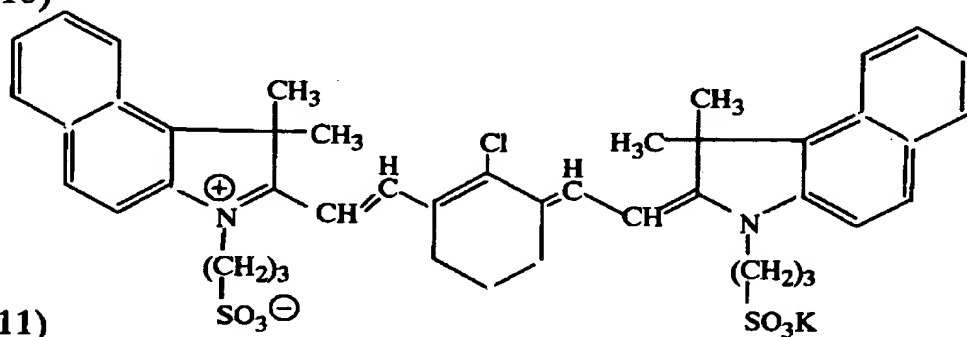
(IR-8)



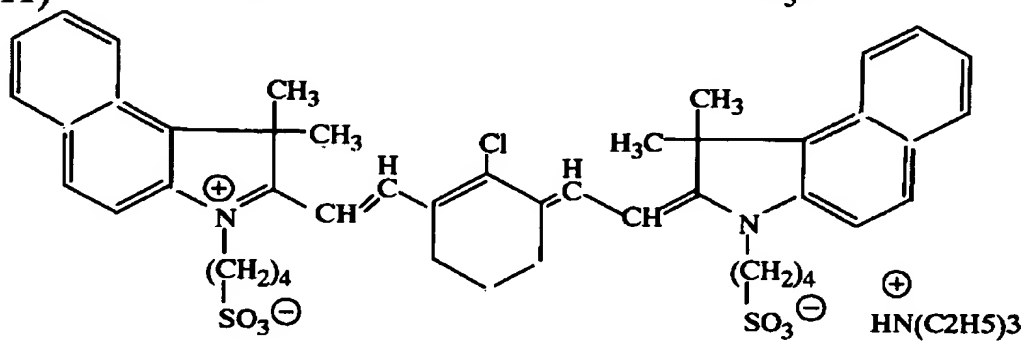
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)





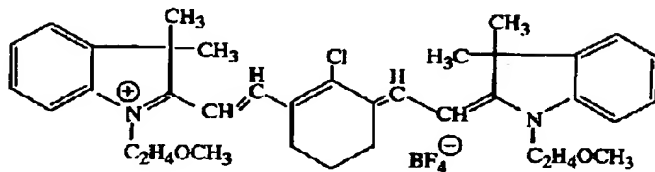
【 0 0 6 2 】

本発明のインキ受容層に用いる染料は、前記の赤外線吸収染料であっても良いが、好ましくはより親油性の染料が良い。特に好ましい染料として、以下に例示するシアニン染料を挙げる事ができる。

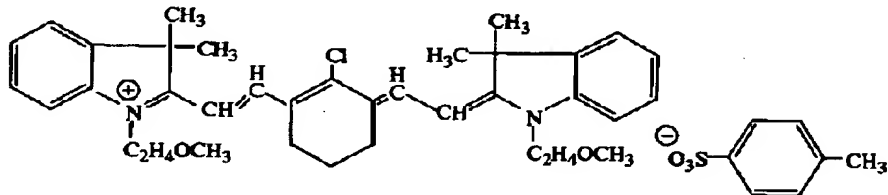
【 0 0 6 3 】

【 化 3 】

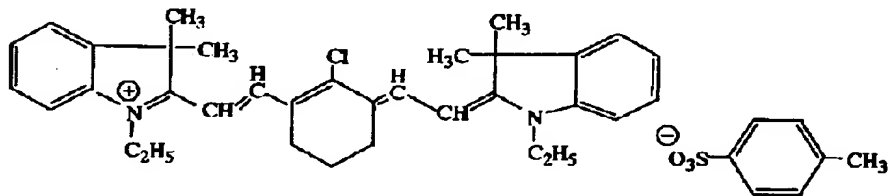
(IR-21)



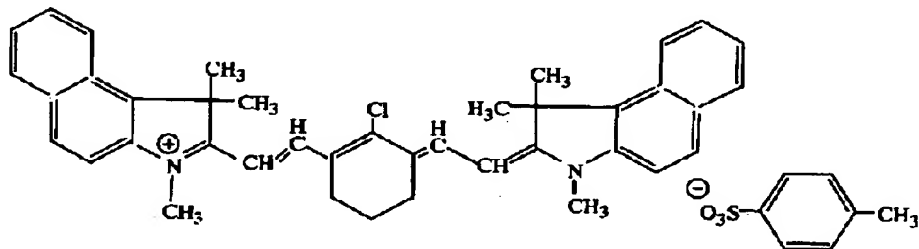
(IR-22)



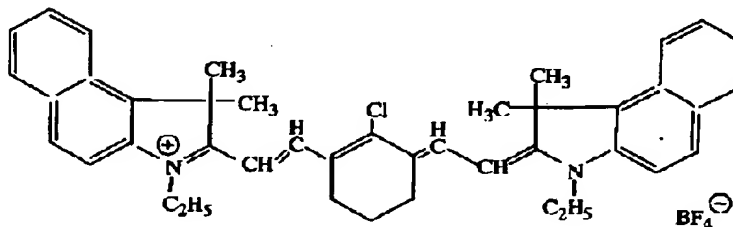
(IR-23)



(IR-24)



(IR-25)



【 0 0 6 4 】

光熱変換剤の添加割合は、親水層では、親水層のコロイドと親水性樹脂からの

固形分重量の 1 ～ 5 0 重量%、好ましくは 2 ～ 2 0 重量%である。光熱変換剤の添加量が上記範囲より少なすぎると感度が低くなり、また上記範囲より多すぎると層の親水性低下したり、層の膜強度が劣化する。オーバーコート層では、全固形分中の 1 ～ 7 0 重量%、好ましくは 2 ～ 5 0 重量%、光熱変換剤が染料の場合、特に好ましくは 2 ～ 3 0 重量%、光熱変換剤が顔料の場合、特に好ましくは 2 0 ～ 5 0 重量%の割合である。光熱変換剤の添加量が上記範囲より少なすぎると感度が低くなり、また上記範囲より多すぎると層の均一性が失われ、層の膜強度が劣化する。インキ受容層への光熱変換剤の添加割合は、インキ受容層全固形分の 2 0 重量%以下が好適で、1 5 重量%以下が特に好適である。光熱変換剤の添加量が上記範囲より多すぎると層の膜強度が劣化する。

オーバーコート層に光熱変換剤を添加する場合は、その添加量に応じてインキ受容層および親水層中の光熱変換剤の添加量を低くするかあるいは無添加にすることができる。

#### 【 0 0 6 5 】

本発明の感熱性平版印刷用原板は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長 7 0 0 ～ 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する半導体レーザー、Y A G レーザ等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好適である。

画像露光された本発明の印刷用原板は、それ以上の処理なしに印刷機に装着することができる。インキと湿し水を用いて印刷を開始すると、オーバーコート層は湿し水によって除去されると同時に露光部の親水層も除去され、その下のインキ受容層にインキが着肉し印刷が開始される。

#### 【 0 0 6 6 】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 6 7 】

実施例 1， 2 および比較例 1

## [インキ受容層の塗布]

公知の方法で砂目立て、陽極酸化およびケイ酸ソーダ溶液処理を施したアルミニウム板（材質 J I S A 1050、厚さ 0.24 mm）に、特開平 11-44956 号公報に合成法が記載されている N-（p-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド／メタクリル酸エチル／アクリロニトリル（モル比 32／43／25）共重合体 3 g、ガンマーブチロラクトン 9.5 g、乳酸メチル 3 g、メチルエチルケトン 22.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 22 g からなる塗布液を、塗布液量が  $12 \text{ ml/m}^2$  になるようバーコーターで塗布した。その後、 $100^\circ\text{C}$ 、1 分間加熱乾燥させ、乾燥塗布量約  $0.5 \text{ g/m}^2$  のインキ受容層を有するアルミニウム基板を作製した。

## 【0068】

## [親水層の塗布]

このようにして設けたインキ受容層の上に、下記の親水層塗布液 A を塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 、1 分間乾燥して、親水層乾燥塗布量  $1 \text{ g/m}^2$  の半製品を、乳酸メチルの添加量  $x = 0 \text{ g}$ （比較例 1）、 $x = 1.5 \text{ g}$ （実施例 1）および  $x = 2.0 \text{ g}$ （実施例 2）の 3 水準について作製した。

## 【0069】

## (親水層塗布液 A)

ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート

（重量平均分子量 30 万）の 10 重量%メタノール溶液 1 g

メタノールシリカ（日産化学製：シリカ粒径 10～20 nm、

30 重量%含有メタノール溶液からなるコロイド） 3 g

乳酸メチル x g

メタノール (16 - x) g

## 【0070】

## [オーバーコート層の塗布]

このようにして設けた各親水層上に、下記組成のオーバーコート層塗布液 OC-1 を塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 、90 秒間乾燥させて、乾燥塗布重量  $0.5 \text{ g/m}^2$  のオーバーコート層を有する感熱性平版印刷用原板を作製した。

【0 0 7 1】

(オーバーコート層塗布液OC-1)

ポリアクリル酸 (重量平均分子量 5 0 , 0 0 0)	1 . 0 g
本明細書記載の赤外線吸収染料 (IR-11)	0 . 2 g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0 . 0 4 g
水	1 9 g

【0 0 7 2】

[製版および印刷]

上記の平版印刷用原板をクレオ社製トレンドセッター (4 0 W の 8 3 0 n m 半導体レーザーを搭載したプレートセッター) にて、 $3 0 0 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  のエネルギーで露光した。露光した原板をそれ以上の処理をしないでそのまま小森コーポレーション製のスプリント印刷機に取付け、プレートエッチ液EU-3 / 水 / イソプロピルアルコール (容量比 1 / 9 9 / 1 0) からなる湿し水と市販インキを用いて印刷したところ、実施例 1 (乳酸メチル 1 . 5 g) は 1 0 , 0 0 0 枚、実施例 2 (乳酸メチル 2 . 0 g) では 1 5 , 0 0 0 枚の、それぞれ汚れのない良好な印刷物が得られた。

一方、比較例 1 (乳酸メチルなし) では、約 2 0 0 0 枚で非画像部が摩滅し、地汚れが発生した。

【0 0 7 3】

実施例 3、比較例 2

実施例 1 の親水層塗布液 A に代えて、下記組成の親水層塗布液 B を用いた。それ以外は、実施例 1 と全て同様にして感熱性平版印刷用原板を作製した。

(親水層塗布液 B)

2-ヒドロキシエチルメタクリレート / アクリル酸 (重量比 9 / 1) からなる共重合体 (重量平均分子量 3 0 万の 1 0 重量%メタノール溶液)	1 g
グラスカ 4 0 1 (日板研究所製: $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ からなる 2 0 重量%のメタノールコロイド溶液)	4 . 5 g
エチレングリコールモノメチルエーテル	1 g
メタノール	1 4 . 5 g

【 0 0 7 4 】

この感熱性平版印刷用原板を実施例 1 と同様に露光し、同じ印刷機で印刷したところ、1 0, 0 0 0 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。親水層塗布液 B のエチレングリコールモノメチルエーテルをメタノールに置き換えた感熱性平版印刷用原板（比較例 2）では、約 2 0 0 0 枚で地汚れが発生した。

【 0 0 7 5 】

実施例 3

実施例 1 のインキ受容層を塗布した基板上に、下記親水層塗布液 C を乾燥塗布重量約  $1.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布して感熱性平版印刷用原板を得た。

【 0 0 7 6 】

（親水層塗布液 C）

メタノールシリカ（実施例 1 と同じ）	4. 5 g
ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレートのメタノール溶液 （実施例 1 と同じもの）	1. 5 g
本明細書記載のシアニン染料（I R - 1 1）	0. 0 8 g
乳酸メチル	2 g
メタノール	1 4 g

【 0 0 7 7 】

この原板を実施例 1 と同じプレートセッターにて  $450 \text{ mJ/cm}^2$  のエネルギーで露光した。次いで実施例 1 と同じ印刷条件で印刷したところ、2 5, 0 0 0 部の良好な印刷物が得られた。

【 0 0 7 8 】

実施例 5 ～ 9

実施例 1 で用いた表面処理されたアルミニウム基板を使用し、実施例 1 のインキ受容層の代わりに、下記組成のインキ受容層塗布液 II を用いてインキ受容層を設けた。塗布乾燥条件は、塗布液量  $24 \text{ ml/m}^2$  のバー塗布、 $100^\circ\text{C}$ 、1 分間加熱乾燥で、乾燥塗布量約  $1 \text{ g/m}^2$  だった。

【 0 0 7 9 】

（インキ受容層塗布液 II）

親油性高分子 3. 0 g

メガファック F-177

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤) 0. 04 g

メチルエチルケトン 37 g

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g

【0080】

ここで、親油性高分子として、実施例5ではフェノキシ樹脂(商品名フェノトート YP-50: 東都化成(株)製)、実施例6ではポリビニルホルマール樹脂(商品名デンカホルマール #200: 電気化学工業(株)製)、実施例7ではポリウレタン樹脂(商品名エスタン #5715: モンサント社製)、実施例8では飽和共重合ポリエステル樹脂(商品名ケミット K-1294: 東レ(株)製)、そして実施例9ではメチルメタクリレート/メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン(60/40重量%)共重合体(平均重量分子量85, 000)を用いた。

【0081】

次いで、これらのインキ受容層上に実施例4と同じ親水層塗布液Cを塗布し、さらにその上に下記のオーバーコート層塗布液OC-2を、乾燥塗布重量約0.6 g/m<sup>2</sup>となるように塗布して感熱性平版印刷用原板を得た。

【0082】

(オーバーコート層塗布液OC-2)

ポリアクリル酸(重量平均分子量25, 000) 1. 0 g

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0. 025 g

水 19 g

【0083】

このようにして作製した5種類に平版印刷用原板を、トレンドセッターにて450 mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーで露光した。次いで実施例1と同じ印刷条件で印刷したところ、いずれの版でも25, 000枚の良好な印刷物が得られた。

【0084】

実施例10

実施例 1 のアルミニウム板の代わりに厚さ 0. 2 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた。その他はすべて実施例 1 と同様にして感熱性平版印刷用原板を得た。この原板を実施例 1 と同様にして露光後、スプリント印刷機に取付け印刷したところ、1 0, 0 0 0 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0 0 8 5】

実施例 1 1

実施例 1 のインキ受容層を塗布した基板の上に、コロイドの架橋剤を添加した下記の親水層塗布液 D を塗布し、1 0 0 °C、1 分間乾燥させ、約 1 g / m<sup>2</sup> の乾燥塗布重量を有する架橋した親水層を得た。

【0 0 8 6】

(親水層塗布液 D)

ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 1 0 重量%メタノール溶液 (実施例 1 と同じもの)	1 g
メタノールシリカ 3 0 %メタノール溶液 (実施例 1 と同じ)	3 g
アミノプロピルトリエトキシシラン	0. 0 5 g
乳酸メチル	2 g
メタノール	1 4 g

【0 0 8 7】

さらに、この上にオーバーコート層塗布液 OC-1 を、乾燥塗布重量 0. 5 g / m<sup>2</sup> となるように塗布して感熱性平版印刷用原板を得た。

この感熱性平版印刷用原板を実施例 1 と同様に露光し、印刷したところ、2 0, 0 0 0 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0 0 8 8】

実施例 1 2

実施例 1 のインキ受容性層塗布液を下記のような光熱変換剤であるシアニン染料を追加した処方に代えて、インキ受容層 (乾燥塗布量 0. 5 g / m<sup>2</sup>) を有する基板を作製した。

(インキ受容性層塗布液 III)

N-(p-アミノスルホニルフエニル)メタクリルアミド共重合体	3 g
--------------------------------	-----

本明細書記載の染料 ( I R - 2 4 )	0 . 3 g
ガンマーブチロラクトン	9 . 5 g
乳酸メチル	3 g
メチルエチルケトン	2 2 . 5 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 2 g

【 0 0 8 9 】

この基板の上に実施例 1 と同じ親水層および O C - 2 処方 of オーバーコート層を塗布して、感熱性印刷用原板を作製した。この原板をトレンドセッターで  $400\text{ mJ/cm}^2$  のエネルギーで露光した後スプリント印刷機で印刷したところ、10,000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【 0 0 9 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能であり、耐刷性に優れ、且つ印刷汚れが発生しにくい感熱性平版印刷用原板を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光後、処理を行うことなく、そのまま印刷機に装着して印刷することが可能であり、優れた耐刷性と汚れにくさを両立させた感熱性平版印刷用原板を提供する。

【解決手段】 支持体上に、1) 親油性の有機高分子を含有するインキ受容層、および2) 加熱部が印刷時湿し水またはインキによって容易に除去される親水層をこの順に有する感熱性平版印刷用原板であって、親水層塗布液が、インキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤を、親水層塗布液中の全溶剤の1～40重量%含有することを特徴とする感熱性平版印刷用原板。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社